

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК

Д.И. Шлимас^{1, 2)}, А.Л. Козловский^{1, 2)}, М.В. Здоровец^{1, 2)}, Е.Ю. Канюков³⁾,
Д.В. Якимчук³⁾, А.В. Петров³⁾, В.С. Русаков⁴⁾, К.К. Кадыржанов²⁾

¹⁾Институт ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, 050032, Казахстан,
shlimas@mail.ru, artem88sddt@mail.ru, kadyrzhanov1945@gmail.com, mzdorovets@gmail.com

²⁾Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана, 010008, Казахстан

³⁾НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь,
ka.egor@mail.ru, din2yakim@gmail.com, petrov@physics.by

⁴⁾Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия, rusakov@phys.msu.ru

Радиационно и химически модернизированные полимерные пленки нашли широкое прикладное применение не только в промышленности, но и в научной среде. Одним из таких направлений является темплатный синтез упорядоченных массивов наноструктур. В данной работе показаны результаты некоторых исследований свойств нанотрубок на основе Fe/Co и Fe/Ni, полученных данным методом. В качестве шаблонных матриц использовались трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата с плотностью пор $1.0 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ и диаметрами $110 \pm 5 \text{ нм}$, а их толщина 12 мкм. Темплатный синтез проводился при разности потенциалов 1.5 и 2.0 В. Для исследования магнитных свойств нанотрубок был использован метод Мёссбауэровской спектроскопии. В ходе исследования было определено направление магнитной текстуры с вектором намагниченности, направленным под углом к оси нанотрубок.

Введение

В последние годы индустрия наносистем и наноструктурированных материалов стала одной из приоритетных областей науки благодаря тому факту, что физико-химические характеристики на нанометровом уровне значительно отличаются от проявляемых в макромире. Это делает актуальным изучение способов получения и исследования их уникальных характеристик. Гальваническое осаждение металлов в поры наноразмерных шаблонов является наиболее практичным и доступным методом. Данный метод позволяет получать наноструктуры необходимой геометрии, размерности и состава, регулируя всего несколько аспектов в ходе проведения эксперимента. Это оказывает значительное влияние на ряд характеристик получаемых нанобъектов. Перспективность применения наноструктур из сплавов на основе Fe, Ni, Co в области наноэлектроники благодаря их магнитным свойствам, обуславливает актуальность нашего исследования [1].

Мёссбауэровская спектроскопия является мощным методом исследования структурных особенностей вещества и позволяет получать информацию локального характера. Конечный результат зачастую является суперпозицией локальных особенностей свойств вещества, а не некоторым усреднением.

В роли зонда внутри твердого тела выступает Мёссбауэровское ядро, при помощи которого можно изучать динамические свойства, структурное, валентное и зарядовое состояние мёссбауэровского атома, а также фазовый состав, особенности атомной, кристаллической, магнитной и электронной структур исследуемого вещества [2].

В данной работе были изучены магнитные характеристики синтезированных нанотрубок методом Мёссбауэровской спектроскопии при различных условиях осаждения. Мёссбауэровские исследования показали, что изменение разности потенциалов в процессе электрохимического осаждения оказывает значительное влияние на

стехиометрическое соотношение металлов в образце, что, в свою очередь, приводит к некоторым изменениям в магнитной структуре нанотрубок. В частности, к увеличению сверхтонкого магнитного поля H_h и уменьшению сдвига мёссбауэровской линии δ .

Экспериментальная часть

При синтезе наноструктур гальваническим осаждением в качестве темплата были использованы трековые мембраны на основе ПЭТФ (полиэтилентерефталата) типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия) с плотностью пор $1.0 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ и толщиной 12 мкм, а диаметр пор составил $110 \pm 5 \text{ нм}$. Облучение ПЭТФ пленки производилось на ускорителе DC-60 (г. Астана, Казахстан) ионами криптона с энергией 1.75 МэВ/нуклон. Электрохимическое осаждение проводилось при напряжении 1.5В и 2.0В в потенциостатическом режиме. Состав раствора электролита представлен в таблице 1.

Таблица 1. Условия электроосаждения

Образец	Темплат	Состав электролита
Fe/Ni	Плотность пор – $1.0 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ Диаметр пор – $110 \pm 5 \text{ нм}$	NiSO ₄ ×7H ₂ O (110 г/л), FeSO ₄ ×7H ₂ O (110 г/л), NiCl ₂ ×6H ₂ O (5 г/л), H ₃ BO ₃ (25 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (3 г/л).
Fe/Co		CoSO ₄ ×7H ₂ O (110 г/л), FeSO ₄ ×7H ₂ O (110 г/л), H ₃ BO ₃ (25 г/л), C ₆ H ₈ O ₆ (3 г/л)

Контроль за процессом синтеза наноструктур проводился при помощи мультиметра Agilent

34410А методом хроноамперометрии. Исследование структурных характеристик полученных нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi TM3030 с системой микроанализа Bruker XFlash MIN SVE при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Рентгенодифрактометрические исследования проведены на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu – анодом и графитового монохроматора на дифрагированного пучка. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов $2\theta = 20 - 120^\circ$ с шагом 0.02° .

Мессбауэровские исследования проводились с использованием спектрометра MS1104Em, работающего в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. В качестве источника выступали ядра ^{57}Co в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$. Для обработки мессбауэровских спектров использовался метод восстановления распределений сверхтонких параметров [3], реализованный в программе SpectrRelax [4].

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных наноструктур, проведенный при помощи РЭМ, показал, что наноструктуры представляли собой нанотрубки высотой равной толщине шаблона 12 мкм и диаметром равным диаметру пор шаблонных матриц. Качественный анализ был проведен с использованием энергодисперсионного анализа, который позволяет определить элементный состав, а также посмотреть соотношение металлов в образцах. Расшифровка ЭДА спектров представлена в таблице 2.

Таблица 2. Расшифровка ЭДА-спектров

Образец	1.5B			2.0B		
	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co
Fe/Ni	79.6	20.4	-	86.54	13.46	-
Fe/Co	58	-	42	49	-	51

Для выявления кристаллической структуры Fe/Ni нанотрубок было проведено рентгенодифрактометрическое исследование.

Fe/Ni-нанотрубки представляли собой двухфазное соединение с кристаллическими решетками (111) для никеля и (110) для железа. Рентгенодифрактометрические исследования образцов на основе Fe/Co показали, что они являются однофазными и обладают ОЦК структурой.

Нанотрубки для проведения мессбауэровских исследований находились в шаблонной полимерной матрице. При измерениях образцы размещались так, чтобы оси нанотрубок были параллельны направлению полета γ -квантов.

Полученные мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в Fe/Co нанотрубках представляли собой зеемановские секстеты с неоднородно уширенными линиями, обусловленными существованием неэквивалентных позиций атомов железа в структуре нанотрубок.

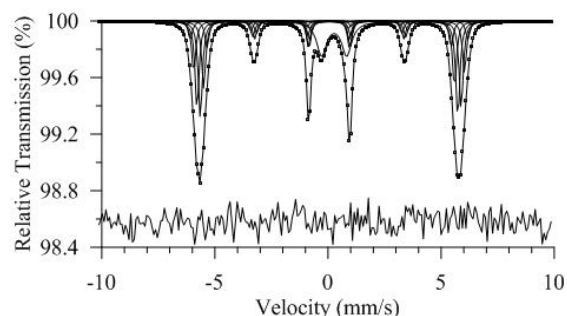


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в образце $\text{Fe}_{58}/\text{Co}_{42}$.

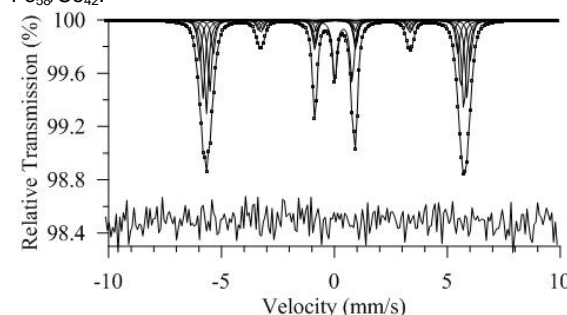


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в образце $\text{Fe}_{49}/\text{Co}_{51}$.

Среднее значение сверхтонкого магнитного поля H_h на ядрах ^{57}Fe составляет 356.2 ± 0.4 кОе для $\text{Fe}_{58}/\text{Co}_{42}$ и 354.2 ± 0.5 кОе для $\text{Fe}_{49}/\text{Co}_{51}$. Анализ спектров показал, что значения сверхтонкого поля H_h на ядрах ^{57}Fe возрастает с увеличением числа атомов Co в ближайшем окружении атомов Fe. Замещение одного атома железа на атом кобальта приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля на 8.9 ± 0.4 кОе для $\text{Fe}_{58}/\text{Co}_{42}$ и на 9.0 ± 0.4 кОе для $\text{Fe}_{49}/\text{Co}_{51}$. При этом, сдвиг мессбауэровской линии уменьшается на 0.004 ± 0.002 мм/с.

Для Fe/Ni-нанотрубок мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe , так же как и для Fe/Co, представляет собой зеемановский секстет с неоднородно уширенными линиями, обусловленными существованием неэквивалентных позиций атомов железа в структуре нанотрубок.

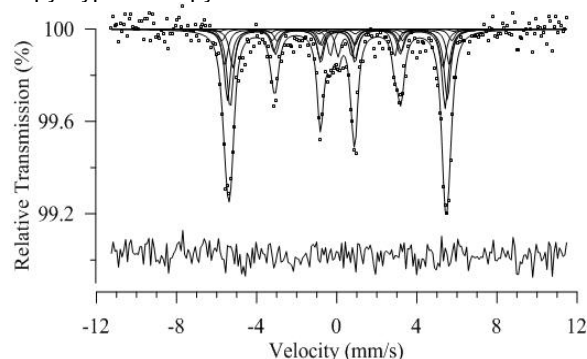


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в образце $\text{Fe}_{70.6}/\text{Ni}_{20.4}$.

Анализ спектра показал, что значения сверхтонкого поля H_n на ядрах ^{57}Fe возрастает, а изомерного сдвига δ убывают с увеличением m_{Ni} . Замещение одного атома железа на атом никеля приводит к увеличению сверхтонкого магнитного поля H_n на 7.6 ± 0.8 кОе. При этом сдвиг мессбауэровской линии δ уменьшается на 0.013 ± 0.007 мм/с. Среднее значение сверхтонкого магнитного поля H_n на ядрах ^{57}Fe составляет 337.7 ± 0.4 кОе, а сдвига δ составляет 0.040 ± 0.006 мм/с. Среднее значение угла между вектором сверхтонкого магнитного поля и геометрической осью нанотрубок составляет $37.9 \pm 1.1^\circ$.

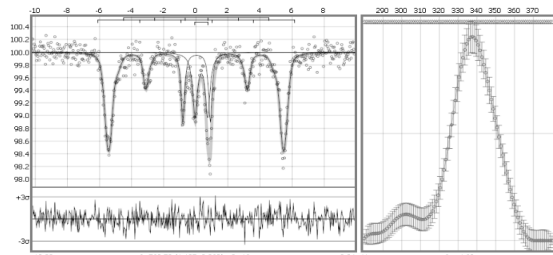


Рис. 4. Мёссбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в образце $\text{Fe}_{86.54}/\text{Ni}_{13.46}$.

Значения сверхтонкого поля локализируются в области от 290 кОе до 360 кОе. Это означает, что в составе нанотрубок не обнаруживаются магнитоупорядоченные оксиды железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4). При этом в распределении сверхтонкого поля $\rho(H_n)$ наблюдаются характерные локальные максимумы, вызванные различными локальными окружениями мессбауэровского атома железа.

С увеличением прикладываемой разности потенциалов при осаждении на спектрах на рисунках 5 и 6 наблюдается увеличение интенсивности пиков. Так же наблюдается смещение второго локального максимума с 280 кОе на 300 кОе. С увеличением разности потенциалов на 30 % и увеличением значения параметра кристаллической решетки величина угла изменилась на 2° .

Закключение

В данной работе рассмотрена зависимость некоторых физических характеристик от разности потенциалов в ходе гальванического осаждения. В качестве темплатов использовались трековые мембраны на основе ПЭТФ с плотностью пор $1.0 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ и толщиной 12 мкм. Для изучения структурных характеристик полученных нанотрубок были использованы методы ЭДА, РЭМ, РСА. Проведены мёссбауэровские исследования магнитных характеристик образцов. Анализ РЭМ – снимков показал, что геометрия нанотрубок полностью соответствует характеристикам темплата. Рентгенодифрактометрические исследования показали, что полученные образцы обладали кристаллической структурой: Fe/Co-нанотрубки с ОЦК решеткой являлись однофазными, а для Fe/Ni наблюдалось две фазы: (110) и (111) соответственно. Мёссбауэровские исследования показали, что изменение разности потенциалов в процессе электрохимического осаждения оказывает значительное влияние на стехиометрическое соотношение металлов в образце, что, в свою очередь, приводит к некоторым изменениям в магнитной структуре нанотрубок. В частности, к увеличению сверхтонкого магнитного поля H_n и уменьшению сдвига мёссбауэровской линии δ .

Данная работа была выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан, № 45 от 12. 02.2015г.

Список литературы

1. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. // Российский химический журнал. 2002. Т. 46. № 5. С. 50.
2. Русаков В.С. Физические основы мёссбауэровской спектроскопии. Алматы: ОПНИ, 2001.
3. Rusakov V.S. // Izv. Ross. Akad. Nauk. Ser. Fiz. 1999. V. 63. P. 1389.
4. Matsnev M.E., Rusakov V.S. // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. P. 178.

MÖSSBAUER INVESTIGATIONS OF MAGNETIC STRUCTURE OF METALLIC NANOTUBES

D.I. Shlimas^{1, 2)}, A.L. Kozlovskiy^{1, 2)}, M.V. Zdorovets^{1, 2)}, V.Yu. Kanyukov³⁾,
D.V. Yakimchuk³⁾, A.V. Petrov³⁾, V.S. Rusakov⁴⁾, K.K. Kadyrzhanov²⁾

¹⁾Institute of Nuclear Physics of Kazakhstan Atomic Energy Committee, Almaty, 050032, Republic of Kazakhstan, shlimas@mail.ru, artem88sddt@mail.ru, kadyrzhanov1945@gmail.com, mzdorovets@gmail.com

²⁾L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, 010008, Republic of Kazakhstan

³⁾Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Brovki str. 19, Minsk, 220072, ka.egor@mail.ru, din2yakim@gmail.com, petrov@physics.by

⁴⁾M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia rusakov@phys.msu.ru

Radiation and chemical modernized polymer films have been widely applied in industry, and also in scientific. One of such directions is the template synthesis of ordered arrays of nanostructures. In this paper we show the results of some investigations of the properties of nanotubes based on Fe / Co and Fe / Ni, obtained by this method. Ion-tracks membranes based on polyethylene used as templates with a density $1.0 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ and pore diameters of $110 \pm 5 \text{ nm}$ and the thickness 12 mkm. Template synthesis was carried out at a potential difference of 1.5V and 2.0V. Mossbauer spectroscopy was used to investigate magnetic properties of nanotubes. The study determined the direction of the magnetic texture with the magnetization vector directed at an angle to the axis of the nanotubes.